

我国西部清洁大气中 SO_2 和 NO_2 的观测和分析*

于晓岚 汤洁 李兴生

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

梁宝生

(北京大学环境科学中心, 北京 100871)

提 要

在我国青海省瓦里关大气本底基准观象台(海拔 3810 m, $100^{\circ}54'E$, $36^{\circ}17'N$), 利用浸渍膜法采集大气中的 SO_2 和 NO_2 , 使用离子色谱分析其浓度。1994年8月至1995年7月的测量结果表明, SO_2 和 NO_2 的平均浓度分别为 0.147×10^{-9} 和 0.055×10^{-9} , SO_2 和 NO_2 两者具有较好的相关性, 其相关系数 $r=0.87$, 它们的平均比值为 2.6 左右。 SO_2 和 NO_2 的浓度受季节和风向的影响, 偏东风时浓度较高, 偏西风时浓度较低。冬季 SO_2 和 NO_2 的浓度水平较低, 而夏季浓度较高。

关键词: SO_2 ; NO_2 ; 清洁大气; 观测。

前 言

SO_2 和 NO_2 是大气中重要的污染气体, 是形成酸雨和大气臭氧的前体物。传统的化学分析法一般具有操作仪器简单的特点, 且在一般污染水平内有较高精度。但因使用吸收液, 采样量受到限制, 检测限达到 $10^0 \times 10^{-9}$ 以上, 个别方法的吸收液毒性大^[1]。为了在清洁大气地区测量大气中的 SO_2 和 NO_2 , 需要有简便、准确、可靠、低检测限的方法和仪器。在这方面已有许多报告, 开发的方法可分为两大类。一类是通过吸收或富集, 在现场采集样品, 而后用适当的分析仪器完成浓度分析。如 SO_2 的浸渍膜-离子色谱法^[2], 分析测定 SO_2 的浓度, 最低检测限可达 0.03×10^{-9} ^[2]。此法在改换吸收液(膜)后也可以用来测量大气中的 NO_2 。又如多孔膜扩散富集-离子色谱法^{[2][3]}, 其检测限可达 0.02×10^{-9} , 这种方法操作简单, 灵敏度高, 但需要在观测现场安装离子色谱仪, 因此在野外观测中受到限制。另一类是现场在线仪器分析测量的方法, 用于测量 SO_2 的有脉冲荧光法^{[2][4][5]}。这种方法简便, 可连续观测, 且灵敏度高, 检测限为 0.1×10^{-9} 。用于测量 NO_2 及 NO 的有 $\text{NO}-\text{NO}_2$ 转化-化学荧光法, 利用 NO_2 和 O_3 反应产生的化学荧光来测量大气中的 NO 和 NO_2 ^[6]。为了在瓦里关山进行大气中 SO_2 和 NO_2 的观测, 我们用脉冲荧光 SO_2 分析仪和化学荧光 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪进行了尝试, 观测中发现信号接

* 国家自然科学基金重大项目 4932701 资助。

1996-02-05 收到, 1996-04-15 收到修改稿。

近或低于仪器检测限. 尽管这两种仪器的给定检测限低于 1×10^{-9} , 但目前我国用于校正的作为“零气”的合成空气中 SO₂ 和 NO₂ 的含量只能去除到 1×10^{-9} 的水平, 因而实际上无法在含量低于 1×10^{-9} 的大气清洁地区观测 SO₂ 和 NO₂. 为此, 我们转向浸渍膜采集-离子色谱分析的方法^{[7][8][9]}. 用三乙醇胺、乙二醇和丙酮的混合溶液制备浸渍膜, SO₂ 和 NO₂ 的最低检测限分别为 0.03×10^{-9} 和 0.02×10^{-9} ^[7]. 本实验按文献^[7]所介绍的方法, 同时采集清洁大气中的 SO₂ 和 NO₂, 并在离子色谱仪上完成分析测试.

1 实 验

(1) 膜的制备 将玻璃纤维膜($\Phi 90$ mm)在 1.2N 的 HCl 溶液中恒温浸泡约 1 h 后, 倒去酸液, 洗至中性, 干燥后获得盐酸处理膜. 然后再用混合浸渍液(25% 的三乙醇胺、25% 的丙酮和 4% 的乙二醇)浸泡约 1 h, 倒掉浸渍液, 在红外灯下烘干, 获得采样浸渍膜, 装在塑料袋中密闭干燥保存.

(2) 样品的采集 使用 KB-120 大气采样泵, 自制的 4 层采样头进行采样. 在 4 层采样头的第 1 层放一张盐酸处理膜, 去除气溶胶, 2、3 层各放一张采样浸渍膜, 此 3 层为一组, 每组采样 3~5 d, 平均采样流速 80 l/min, 同时记录日期、时间、流量、温度、压力、风速和风向.

(3) 样品的分析 从现场采完样的膜装在塑料袋中密闭保存, 送回北京实验室进行分析. 分析前将采样膜用 0.1% H₂O₂ 的水溶液进行水解氧化处理. 处理后得到的溶液用 Waters Action Analyzer 离子色谱仪分析溶液中的硝酸根和硫酸根离子, 然后将离子浓度换算成 NO₂, SO₂ 的大气浓度.

主要色谱条件: 进样体积 0.7 ml, 淋洗液流速 1.2 ml/min, 灵敏度选择挡 0.002 μ s, 采用浓缩方式进样.

(4) 流速订正 由于采样点地处高原, 气压低, 需对转子流量计的流速进行订正. 气体的温度和压力改变时, 流量计的流速按下式订正:

$$Q_2 = Q_1 [P_1 \times T_2 / (T_1 \times P_2)]^{1/2}$$

式中: Q_1, Q_2 为仪表标定时的标准流速及订正后的流速. P_1, P_2 为仪表标定时的气体压力(1013 hPa)及被测气体绝对压力(hPa). T_1, T_2 为仪表标定时的绝对温度(298 K)及被测气体绝对温度(K).

(5) 采样体积订正 由于(4)所述的同样原因, 对采样体积进行下列订正:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

$$V_1 = (P_2 V_2 / T_2) T_1 / P_1$$

其中: P_1, V_1, T_1 和 P_2, V_2, T_2 分别为标准状态和实际气体的压力, 体积和温度.

(6) 平行采样实验 为验证浸渍膜-离子色谱法在大气清洁地区的采样和分析精度, 我们进行了平行采样实验, 结果表明: 在相同条件下, 本实验采用的方法对 SO₂ 和 NO₂ 同时具有较好的采样和分析精度(见表 1).

表1 平行采样结果
Table 1 Parallel sampling

	采样体积(m ³)	SO ₂ 浓度(×10 ⁻⁹)	NO ₂ 浓度(×10 ⁻⁹)
平行试验一	258.8	0.131	0.047
平行试验二	267.9	0.124	0.050
浓度平均		0.128±0.005	0.049±0.002
相对偏差(%)		3.9	4.1

2 结果与讨论

(1) 瓦里关山地区 SO₂ 和 NO₂ 的浓度及其变化特征 从1994年8月到1995年7月间共采集79组样品. 所有样品中, 最短采样时间为1792 min, 最长为7878 min, 绝大多数超过或接近3 d, 只有6组样品采样时间小于4000 min. 因此以采样时间3 d, 平均采样流速80 l/min, 由离子色谱分析空白样品的3倍方差估算到此次实验期间 SO₂ 和 NO₂ 的最低检测限, 分别为 0.013×10^{-9} 和 0.003×10^{-9} . 最低检测浓度(MDL)用下式表示:

$$MDL = 3 \times S \times L \times D \times K / (t \times V_f)$$

式中: S 为空白样品的标准方差($\mu\text{g/ml}$), L 为采样膜浸取液的量(ml), D 为由 NO₃⁻ 和 SO₄⁻ 浓度换算大气中 NO₂ 和 SO₂ 的浓度系数, K 为 $\mu\text{g/m}^3$ 换成 $\times 10^{-9}$ 的系数, t 为采样时间(min), V_f 为平均采样流速(m^3/min).

在79组样品中, 只有两组 SO₂ 的浓度值低于其最低检测限, 如果用实际采样时间计算这两组样品的最低检测限, 则为 0.01×10^{-9} . 图1和图2给出了实验期间测得的大气 SO₂ 和 NO₂ 的浓度变化, 其中 SO₂ 的平均浓度为 0.147×10^{-9} , NO₂ 的平均浓度为 0.055×10^{-9} . 说明瓦里关山大气中 SO₂ 和 NO₂ 浓度都处于较低水平, 接近或低于前面

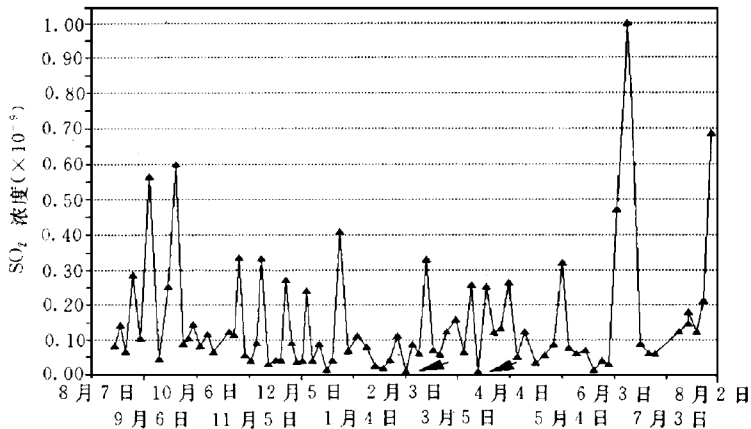


图1 SO₂ 浓度的变化

Fig.1 The variation of SO₂ concentrations

提到的荧光法可测得的最低检测限。在所有样品中，NO₂ 的浓度高于仪器检测限 0.05×10^{-9} 的样品有 26 组，占 32.9%，但最高值不超过 0.3×10^{-9} ；SO₂ 的浓度高于仪器检测限 0.1×10^{-9} 的样品有 33 组，占 41.8%，但最高值不超过 1.0×10^{-9} 。观测结果说明，浸渍膜-离子色谱法适用于瓦里关山这样清洁大气地区观测大气中的 SO₂ 和 NO₂。

从图 1 和图 2 的浓度变化曲线可明显看出有一些气团污染特征的峰值出现，且 SO₂ 和 NO₂ 两者相互对应。图 3 给出了 SO₂ 和 NO₂ 的线性回归分析结果，两者具有较好的线性相关，相关系数 $r=0.87$ 。

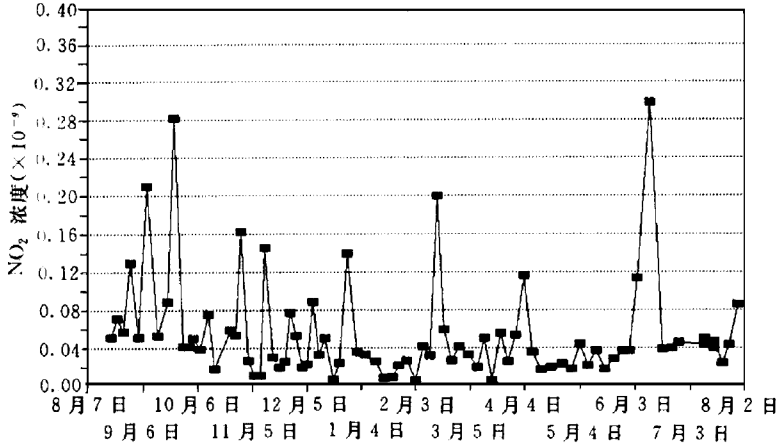


图 2 NO₂ 浓度的变化

Fig. 2 The variation of NO₂ concentrations

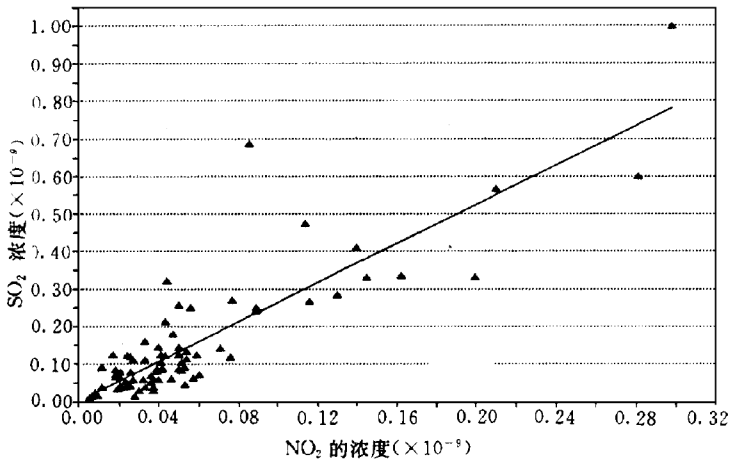


图 3 NO₂ 和 SO₂ 的线性回归 ($[SO_2] = 0.00303 + 2.62 \times [NO_2]$)

Fig. 3 Linear regression of SO₂ to NO₂

图4给出采样期间SO₂和NO₂的浓度随季节变化的月平均浓度值,从图可见两者的浓度都是夏季相对高一些(1994年8月只采样10d,样品个数较少除外),冬季则相对较低一些,而1月两者的浓度是几个月中最低的。

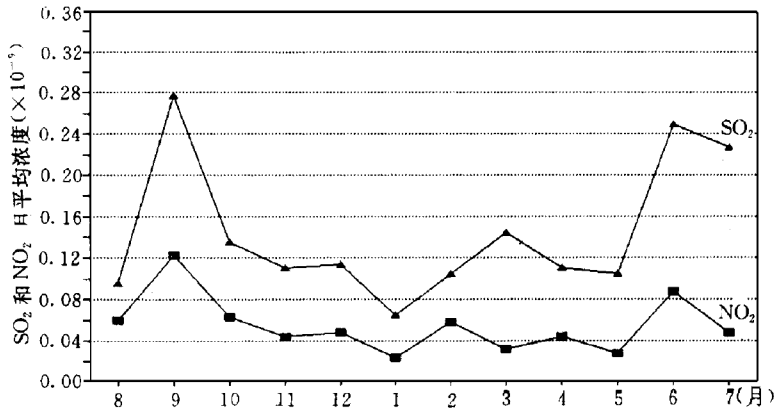


图4 SO₂和NO₂浓度的季节变化

Fig. 4 Seasonal variation of SO₂ and NO₂ concentrations

为进一步探讨SO₂和NO₂的污染来源,了解风向对其在大气中浓度的影响,对各样品采样期间的地面风向频率进行相关统计分析.表2是风向频率与所有样品的SO₂和NO₂浓度的相关系数.从表中可以看出,ENE、E、ESE、SE、SW、WSW、W、WNW几个风向的风频率同SO₂和NO₂的浓度有显著的相关,其中与SE、ESE、E和ENE风向的风向频率为正相关,而与SW、WSW、W、WNW风向的风向频率为负相关,这说明当气流来向为SE、ESE、E和ENE时,SO₂和NO₂浓度较高,而气流来向处于SW到WNW的扇区内时SO₂和NO₂的浓度较低.瓦里关山地处青藏高原的东北部,它的东面有西北地区最大的工业城市兰州,东北方向有西宁和其他人口和工业中心.因此可以认

表2 NO₂和SO₂同采样期间风向频率的相关系数

Table 2 Correlation coefficient matrix of wind direction frequency with concentrations of SO₂ and NO₂

风向	NO ₂	SO ₂	风向	NO ₂	SO ₂
CALM	0.075	0.032	S	0.114	0.050
N	0.054	0.035	SSW	-0.078	-0.109
NNE	0.142	0.178	SW	-0.277	-0.263
NE	0.075	0.004	WSW	-0.321	-0.285
ENE	0.305	0.259	W	-0.281	-0.233
E	0.204	0.234	WNW	-0.261	-0.188
ESE	0.330	0.286	NW	-0.105	-0.071
SE	0.303	0.258	NNW	0.111	0.188
SSE	0.144	0.086			

注: $\alpha=0.05$ 及 $\alpha=0.01$ 时的检验值分别为 0.217 与 0.283

为瓦里关山的 SO₂ 和 NO₂ 的相当部分是源于东部工业发达地区的输送. 瓦里关地区夏季盛行东风, 冬季则盛行西风. 风向的相关分析结果, 可以用来说明瓦里关 SO₂ 和 NO₂ 的季节变化.

(2) SO₂ 和 NO₂ 的浓度比值 图 5 为 SO₂ 和 NO₂ 浓度比值的频率变化分布状况, 两者比值主要分布在 1.5~3.0 之间, 说明瓦里关山地区大气中的 SO₂ 与 NO₂ 两者浓度的比值有一定范围. 这一比值与我国的 SO₂, NO_x 的总排放量及其地区分布的关联是一个值得探讨的问题, 有待进一步研究.

3 结 论

(1) 本实验采用浸渍膜-离子色谱法观测瓦里关大气中 SO₂ 和 NO₂, 其最低检测限分别为 0.013×10^{-9} 和 0.003×10^{-9} , 大大低于脉冲荧光 NO₂ 分析仪测量 SO₂ 和化学荧光 NO-NO₂-NO_x 分析仪测量 NO₂ 的检测值. 该方法适用于在大气清洁地区观测 SO₂ 和 NO₂.

(2) 实验期间瓦里关地区大气 SO₂ 和 NO₂ 的平均浓度值分别为 0.147×10^{-9} 和 0.055×10^{-9} , 最大 SO₂ 浓度值不超过 1.0×10^{-9} , 最大 NO₂ 浓度值不超过 0.3×10^{-9} .

(3) 在瓦里关地区 SO₂ 和 NO₂ 的大气浓度有较好的相关性, 相关系数为 0.87, SO₂ 和 NO₂ 的浓度比值为 2.6 左右.

(4) 瓦里关地区的 SO₂ 和 NO₂ 的浓度同风向有明显的相关, 当气流来向为 ENE 到 SE 的扇区时, 浓度较高; 当气流来向处于 SW 到 WNW 的扇区时浓度较低.

(5) 在 1994 年 8 月下旬至 1995 年 7 月底的 12 个月间的观测结果, 显示出瓦里关地区夏季 SO₂ 和 NO₂ 浓度比冬季要高, 1 月的浓度是观测期间内最低的.

致谢: 感谢徐晓斌同志提供相关统计分析的计算程序, 感谢中国大气本底基准观象台的同志在采样工作方面的帮助.

参 考 文 献

- 1 城乡建设环境保护部环境保护局环境监测分析方法编写组. 《环境监测分析方法》. 北京: 城乡建设环境保护部环境保护局出版, 1983. 8.
- 2 Gregory L Kok and Allen J Schanot. An airborne test of three sulfur dioxide measurement techniques. *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**, (7): 1903~1908.
- 3 Lindgren P F and Dasgupta P K. Measurement of atmospheric sulfur dioxide by diffusion scrubber coupled ion

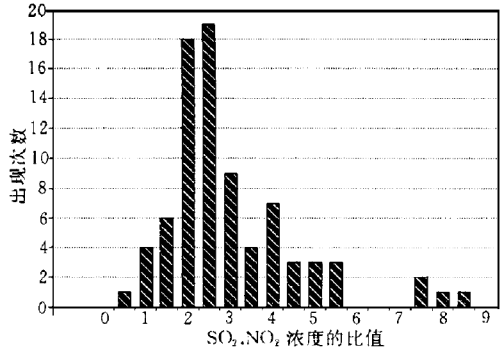


图 5 SO₂ 和 NO₂ 浓度比值的频率变化

Fig. 5 The variation of frequency for ratio of SO₂ to NO₂

- chromatography. *Anal. Chem.*, 1989, **61**: 19~24.
- 4 Boatmat J F, Luria M, Vanlin C C and Wellman D L. Continuous atmospheric sulfur gas measurement aboard on aircraft: A comparison between the flame photometric and fluorescence method. *Atmospheric Environment*, 1989, **22**: 1949~1955.
- 5 High Sensitivity Pulsed Fluorescence SO₂ Analyzer. Model 43 s Instruction Manual, 1992.
- 6 Chemiluminescence NO-NO₂-NO_x Analyzer. Model 42 s Instruction Manual, 1992.
- 7 梁宝生. 《FP法(Filter Packs)同时测定大气中的SO₂、NO₂和颗粒物》. [硕士论文]. 北京: 北京大学地球物理系, 1992. 6.
- 8 Joseph E Sickles, Peter M Grohse and Laura L Hodson. Development of a method for the sampling and analysis of sulfur dioxide and nitrogen dioxide from ambient air. *Anal. Chem.*, 1990, **62**(4): 338~346.
- 9 陈联光, 刘旺, 唐锦萍. 大气中多种污染物离子色谱法测定的研究. 环境科学研究, 1993, **6**(2): 45~49.

OBSERVATION AND ANALYSIS OF SO₂ AND NO₂ IN CLEAN AIR OF WESTERN CHINA

Yu Xiaolan Tang Jie Li Xingsheng

(*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081*)

Liang Baosheng

(*Environmental Science Center, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract

Atmospheric SO₂ and NO₂ were sampled during the period from August 1994 to July 1995 by using filter packs (FP) method, and the concentrations of these gases were analysed with ion chromatography (IC) at Waliguan background baseline station (3810 m asl, 100°54'E, 36°17'N) of Qinghai Province, western China. It is found that the average concentrations of SO₂ and NO₂ are 0.147×10^{-9} and 0.055×10^{-9} , respectively. There is a good correlation between SO₂ and NO₂ concentrations with a coefficient of 0.87, the ratio of SO₂ to NO₂ derived from the linear regression is about 2.6. Furthermore, the concentrations of SO₂ and NO₂ vary with seasons and wind directions. Higher concentrations are from easterly, and lower from westerly. The concentrations of SO₂ and NO₂ are lower in winter season and higher in summer.

Key words: Sulfur-dioxide; Nitrogen-dioxide; Clean air; Observation.